

# BEST AVAILABLE COPY

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公表

⑥ 公表特許公報(A)

平4-502900

③ 公表 平成4年(1992)5月28日

④ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 35/16  
C 03 B 5/43

識別記号 庁内整理番号  
B 8824-4G  
7821-4G

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(1)

(全 11 頁)

⑨ 発明の名称 熱衝撃抵抗性の向上したジルコン耐火物

⑦ 特 願 平2-512555  
⑧ 出 願 平2(1990)8月30日

⑫ 翻訳文提出日 平3(1991)5月8日  
⑬ 国 際 出 願 PCT/US80/04940  
⑭ 国際公開番号 WO91/03430  
⑮ 国際公開日 平3(1991)3月21日

優先権主張 ① 1989年9月8日 ② 米国(US) ④ 404,819

⑪ 発 明 者 ウェレンバーク、トーマス ミ アメリカ合衆国 インディアナ 47130 ジェファアソンビル、ト  
ルトン ランキル ドライブ 1303

⑫ 出 願 人 コーハート リファクトリーズ アメリカ合衆国 ケンタッキー 40201 ルーイビル、ウエスト  
コーポレーション リー ストリート 1600

⑬ 代 理 人 弁理士 山本 秀 策

⑭ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE, DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB, GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 特許請求の範囲

- 耐火組成物であり、  
少なくとも約10重量パーセントのZrSiO<sub>4</sub>と、  
該組成物中には均一に分散し少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアと、を含む耐火組成物。
- 前記ZrSiO<sub>4</sub>がジルコン結晶の形状である請求項1に記載の耐火組成物。
- 約35重量パーセント以下の粒状のジルコニアを含む請求項1に記載の耐火組成物。
- 約15重量パーセント以上のジルコン結晶を含む請求項1に記載の耐火組成物。
- 約40重量パーセント以上のジルコン結晶と、約10重量パーセント以下のジルコニア粒子とを含む請求項1に記載の耐火組成物。
- ジルコン結晶成長促進組成物をさらに含む請求項1に記載の耐火組成物。
- 前記ジルコン結晶成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の重量の約3重量パーセント以下を占めるチタニアからなる請求項1に記載の耐火組成物。
- ジルコン結晶成長促進組成物をさらに含む請求項2に記載の耐火組成物。
- 前記ジルコン結晶成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の重量の約3重量パーセント以下を占めるチタニアからなる請求項3に記載の耐火組成物。

10. ジルコン結晶成長促進組成物をさらに含む請求項5に記載の耐火組成物。

11. 前記ジルコン結晶成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の重量の約2重量パーセント以下を占めるチタニアからなる請求項10に記載の耐火組成物。

12. 前記ZrSiO<sub>4</sub>の半分以上は平均サイズが約10ミクロン以下のジルコン粒子として存在する請求項2に記載の耐火組成物。

13. 本質的にはジルコン結晶と、前記耐火組成物中には均一に分布するジルコニア粒子と、該耐火組成物中には均一に分布するジルコン結晶成長促進組成物とからなる請求項2に記載の耐火組成物。

14. 少なくとも約50重量パーセントの粒状のZrSiO<sub>4</sub>と、少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを含む焼結可能な成分を混合した素地組成物を一定の形状物に形成する工程と、

該素地組成物形状物を一貫して少なくとも約1400°Cの温度に加熱することにより、該組成物を焼結する工程と、

を含む、熱衝撃損傷に対する抵抗性の向上した高密度のジルコン耐火物を調製する方法。

15. 請求項15に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状物。

16. 前記焼結可能組成物がさらにジルコン結晶成長促進組成物を含み、また前記ZrSiO<sub>4</sub>の半分以上が平均粒子サイズが

約10ミクロン以下のジルコンにより提供される請求項14に記載の方法。

17. 請求項16に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状物。

18. 前記焼結可能組成物の前記ジルコン粒子が加熱中に成長する請求項17に記載の焼結耐火物形状物。

19. 前記焼結可能組成物が、本質的には約15から99重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、1から15重量パーセントの粒状のジルコニアと、必要であれば約2重量パーセントまでのジルコン酸炭素促進組成物とからなる請求項14に記載の方法。

20. 請求項19に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状物。

21. 溶融ガラスまたはアルカリ揮発との焼結のため配置された焼結耐火組成物形状物を含むガラス溶融炉であり、該形状物の焼結耐火組成物は少なくとも約50重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、該組成物中には均一に分散した粒子形状物の約1重量パーセントの粒状ジルコニアとを含むガラス溶融炉。

でサイズが大きくなるが、一方、該物質のかさ容積および気孔率は減少し、かさ密度は増大する。チタニアなどの高密度化剤を使用せず焼結した純粋のジルコン耐火物では、最大かさ密度は約245 lb<sub>o</sub>/ft<sup>3</sup>にすぎないが、高密度化剤としてチタニアを使用すると、270 lb<sub>o</sub>/ft<sup>3</sup>以上のかさ密度が得られている。

また、ジルコンの高密度化は、含有するチタニアの量に比例するようである。最高密度のジルコンを得るには、僅か約0.6または0.7重量パーセントのチタニアで十分であり得る。しかし、理論上の均一分布は実際には達成不可能であるため、最高密度を得るには、通常は約1重量パーセントがジルコンに添加される。約0.1重量パーセントのチタニアを添加することで、幾分か高密度化を模倣することができる。余剰のチタニアは粒状で残存するか、金属チタニウムに還元するか、または恐らく焼結中に存在し得る他の化合物と化合する。

「焼結可能成分」という用語は、焼結後何らかの形態で耐火物中に残存する焼結可能なミックスまたは装飾形状の、金属、金属酸化物、ガラスおよびその他の物質を指すために用いられる。これらは、焼結工程前または焼結工程中に組成物から揮発するか駆逐される、または焼結する（酸化して気体となる）水、揮発性物質および可燃性物質から区別される。「耐火物成分」という用語は、焼結後、耐火物中に残存している形態での「焼結可能成分」を指すために用いられる。

### 発明の分野

本発明はジルコン ( $ZrSiO_4$ ) 耐火物に関する。詳しくは、高いガラス耐食性を維持または提供する一方で、熱衝撃損傷に対する抵抗性が向上した、気孔率の低いジルコン耐火物に関する。

### 発明の要旨

ジルコン耐火物体は、耐食性に優れた材質であるため、ガラス製造において利用されることが多い。

一般に、この耐火物のガラス耐食性を高めるには、ジルコンの密度および濃度を高くすることにより、気孔をなくして溶融ガラスまたはスラグの浸入を防ぎ、またジルコンに比べガラス耐食性が低い他の耐火物成分を排除する。気孔およびジルコン以外の成分は、浸食および／または腐食が始まる潜在的な場所となる。

ジルコンの高密度化は、ジルコン ( $ZrSiO_4$ ) と、チタニア ( $TiO_2$ )、酸化鉄 ( $FeO$ ) および／またはその他のジルコン組成物促進組成物との混合物を焼結することにより得られている。約1500°Cから約1400°Cの十分に高い温度で焼結すると、個々のジルコン結晶のあるものは他のジルコン結晶を吸収し

耐食性を高めるためにジルコンを浄化および高密度化する。通常は、熱衝撃損傷に対する抵抗性が低下する。熱衝撃損傷とは、急激なおよび／または極端な温度変化により生じる割れ、ひび割れおよび／または破壊などの物理的損傷である。

通常は、高密度のセラミック体の熱衝撃損傷に対する抵抗性は様々な手段、特に粗粒面を使用することにより、ある程度までは向上させることができる。他の手段としては、気孔（通気孔または孤立気孔）率を高めること、粒子密度を不均質にすること、またはマトリックスの基本物質を化学変化させて別の物質との固溶体を形成することができる。

高密度化ジルコンの熱衝撃損傷への抵抗性を高めるためには、現在のところ、粗粒面すなわち高密度化ジルコンブロック（反応前のジルコン）が添加されている。高密度化ジルコンのブロックはこのようなして出展され、ガラス炉で、またはガラス炉に関連して、例えば、炉のライニングや、ガラスファイバーを形成するために使用されるブラチナブレンダ用の配分チャンネルおよび保持装置などの、その他のガラスおよびスラグ接触部などへ適用されている。このようなジルコン耐火物は、特に英特許(E)ガラスファイバー、ホウ酸塩（例えばバイレックス）ガラス製品、およびその他の特に侵食性が高いと思われる特殊ガラス製品の製造に使用される。多孔性の高密度化されていない「押形れんが」ジルコン耐火物もまた、工事中に生じるアルカリ性蒸気に対するジル

コンの抵抗性を必要とする炉のタンク上部構造のガラスと接触しない部分において使用されている。

粗粒団を耐火物の熱衝撃抵抗性を高めるために使用するとき、熱衝撃損傷への抵抗性を高めることと、長期的な浸食/腐食（「摩耗」）への抵抗性を失わないこととのバランスをとることにより、最低許容サードレベルが実現される。耐食性に関しては、粗粒団の含有量を増加すると、摩耗（erosion）による腐食および損傷の可能性も増大することに注意する必要がある。

このような従来の、例えばガラス炉ライニングとして使用される高密度化ジルコン耐火物において、熱衝撃による損傷の可能性を減らすためには、炉の運転に際して、例えば炉の加熱および冷却速度を極端に緩めたり、加圧熱を使用するなどの方法により、炉の操作手順を注意して制御および修正しなければならなかった。ガラス溶融炉のライニングを形成する従来の高密度化ジルコン耐火物ブロックは、このような特別な注意を払ってもなお、炉の最初の加熱中にひび割れが生じることは稀ではなかった。このような炉は、数年間は連続運転を行うように意図されているので、比較的小さな熱衝撃による損傷をさへも、局所的な摩耗（浸食/腐食）を加えたり、また早期に炉が運転停止する結果ともなり、炉の経済性に重大な影響となり得る。

熱衝撃抵抗性を高める一方で、ガラス耐食性が、ガラス炉で適用されている現在の高密度化ジルコン耐火組成物のガラ

ス耐食性に比べて高くはないにしても、少なくとも同程度の、高密度化ジルコン耐火物を提供することは極めて重要なことであろう。

#### 発明の要旨

本発明は、ジルコン耐火組成物であり、少なくとも約30重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、該組成物中にほぼ均一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを含む耐火組成物を有する。

別の局面においては、本発明は、少なくとも約50重量パーセントの粒状の $ZrSiO_4$ と、少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとの混合物である焼結可能な成分の焼結組成物を一定の形状に形成する工程と、該焼結組成物形状物を一貫して少なくとも約1400°Cの温度に加熱することにより該ジルコン組成物を焼結する工程とを含む、熱衝撃損傷に対する抵抗性の向上したジルコン耐火物を製造する方法を含む。本発明はさらに該方法により形成される焼結耐火物形状物を含む。

さらに別の局面においては、本発明は、溶融ガラスまたはアルカリ腐蝕との接触のため配置された焼結耐火組成物形状物を含むガラス溶融炉であり、該組成物は少なくとも約30重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、該組成物中にほぼ均一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを有するガラス溶融炉を含む。

#### 背景技術の詳細な説明

比較的粗粒のジルコニアを比較的少量添加することにより、ガラス耐食性を少なくとも同程度に明白に低下させずに、しかも比較的少ない追加費用で、高密度化ジルコン耐火物の熱衝撃損傷に対する抵抗性を著しくさらには大幅に向上させることが可能であることが分かった。

熱衝撃損傷に対する抵抗性がこのように向上するのは、約1100°C以上に加熱すると、単斜晶形から正方晶形へと相変化が起こり、これに対応して熱膨張率と膨張量が変化するという、非安定化ジルコニアの独特な熱膨張特性によるものである。通常は、約1100°C未満に冷却されると、非安定化ジルコニアは正方晶形から単斜晶形へと再び転移し、この転移の間に膨張する。しかし、本発明においては、該組成物が約1100°C未満に冷却されても、非安定化ジルコニアのうちいくらかは正方晶形にトラップされた状態に留まることが分かった。X線分析により検査した1件の焼結サンプル組成物においては、存在する非安定化ジルコニアの25パーセント以上が、室温で正方晶形であることが分かった。

ジルコンと単斜晶形のジルコニアとは熱膨張特性（膨張率および膨張量）が実質的に異なるために、ジルコニア粒子は、冷却中の高密度化ジルコンマトリックスに等状の応力集中を形成する。これもジルコニア粒子は、転移および膨張を始めると、高密度化マトリックス全体にほぼ均一に分散される。正方晶形の $ZrO_2$ の熱膨張係数 $5.5 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{C}$ （単斜晶形の

場合は $0.9 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{C}$ ）はジルコンの係数 $1.5 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{C}$ に類似している。この類似性が、非安定化ジルコニアの少なくともいくらかを焼結サイクルの間に正方晶形にとどめる理由であると思われる。 $ZrO_2$ が正方晶形から単斜晶形に転移するときの転移膨張は、ジルコンと正方晶形の $ZrO_2$ との間の熱膨張における僅かの相違を相殺する以上のものであり、この正方晶形の $ZrO_2$ は転移前全体にわたって冷却中に $ZrO_2$ を圧縮下に保ち、その結果、単斜晶形への転移を防ぐと思われる。さらに、この非安定の正方晶形の $ZrO_2$ は、室温で破壊されているが、例えば周囲のマトリックスがひび割れることにより応力が解放されると、単斜晶形へと転移し得るまたは転移するものと思われる。相状の応力集中は「ひび割れ止り」として作用し、耐火物全体の熱衝撃抵抗に正の影響を与えるものと思われる。これは、実際には、耐火物全体の応力を解放し、再加熱時の無応力の下でのひび割れの伸張に対する抵抗性を高めると思われる。

本発明の耐火組成物は少なくとも約30重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、該組成物全体にほぼ均一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを含む。好ましくは、 $ZrSiO_4$ はジルコン粒形状である。望ましくは、耐火可能な組成物は約25重量パーセント以下の粒状のジルコニアを含む。また、本発明の耐火組成物は望ましくは、約35重量パーセント以上のジルコン粒形状物を含む。好ましくは、本発明の耐火組成物は約30重量パーセント以上のジルコン粒と約10

特表平4-502900 (4)

重量パーセント以下のジルコニア粒子を含む。必要に応じて、耐火組成物はさらにジルコニア増成剤の成長を促進する組成物、好ましくは、耐火組成物の約2重量パーセント以下を占める量のチタニアを含む。好ましくは、 $ZrSiO_4$ の大部分は平均サイズ約10ミクロン以下のジルコニア粒子として存在する。好ましくは、耐火組成物は、本質的にはジルコニア、ジルコニア、および必要に応じてジルコニア成長促進組成物からなる。

本発明によれば、素地形状物は、少なくとも約50重量パーセントの $ZrSiO_4$ を含む焼結可能成分を、少なくとも約1重量パーセントのジルコニアと、必要に応じてジルコニア成長促進組成物、好ましくはチタニアと共に、すべて粒状で混合した組成物に形成される。組成物に応じて、これらの粒子は、1試料としては、強度の機械的キッキングまたはスプレー乾燥により均一に混合され、乾燥状態で素地形状物へと形成されるか、または好ましくは、素地の強度を高めるため、結合剤および/または潤滑剤（例えば1重量パーセントのポリエチレングリコール溶液と1/1重量パーセントのポリビニールアルコール乾燥粉末を水に対して1の割合で溶解したもの）と結合させて、これらの形成方法に通常関連する技法を使用して、均等押圧またはスリッパキャストリングなどの従来の方法により素地形状物へと形成される。均等押圧における破壊圧は、1試料としては約10,000 psi以上である。必要であれば、または所望であれば、結合剤および/または潤滑剤を用いた素地組成物は焼結前に乾燥させる。素地組成物形状物は、

ジルコニアを焼結させるほどに十分高い、そしてジルコニアの熱分解を防ぐほどに十分低い温度に焼結される。1試料としては、約1400°C以上であり、かつ約1450°C以下の温度に焼結させる。分解せずに最大の高密度化と結合を得るには、約1500°Cと1600°Cの間が好適である。焼結後、焼結組成物の大きなブロック（代表的には約1〜5立方フィート）は直接使用するか、またはダイヤモンドブレードまたはダイヤモンド砥石車により切削もしくは粉砕して寸法公差を極めて、タンクのライニング、上部構造、前扉などに使用される。

好ましくは、焼結可能組成物においては、 $ZrSiO_4$ の半分以上は、平均粒子サイズが約10ミクロン以下のジルコニアが占める。最も重要な焼結可能成分は、本質的には約75から95重量パーセントの $ZrSiO_4$ 、1から25重量パーセントの粒状ジルコニア、および必要であれば約2重量パーセントまでのジルコニア成長促進組成物からなる。本発明はさらに、上記の方法による焼結可能な耐火物形状物を含む。

別の局面においては、本発明は、耐熱ガラスまたはアルカリ塩素との接触のため配置された焼結耐火組成物形状物を含むガラス溶融炉を含む。ここで耐火組成物は少なくとも約50重量パーセントの $ZrSiO_4$ と、該組成物全体にはほぼ均一に分散した約1重量パーセントの粒状ジルコニアとを含む。

多くのガラス溶融への適用において、特にホウ酸塩および特殊ガラスの製造において、ジルコニア成長促進剤および耐火組成物中の不純物の存在は制御する必要があるが、これ

は単に耐摩耗性を維持するためだけではない。例えば、 $TiO_2$ のレベルは、酸化化合物のブリスタリングの可塑性が望ましくないところでは制御する必要がある。酸化鉄のレベルは、溶融ガラスの着色が望ましくないところでは制御する必要がある。しかし、少量の $TiO_2$ 、代表的には1重量パーセントの約1/10に等しい量であれば、ジルコニア粒子に対して粒成長および高密度化を促進する一方でブリスタリングや着色を避けることができる許容量以内であることが分かった。

ジルコニア粒子やジルコニア粒子以外の焼結可能組成物または耐火組成物（ジルコニア成長促進剤を含む）が存在する程度までは、本質的には高密度化ジルコニアからなる現存の組成物に匹敵するレベルのガラス耐食性、特に長期耐食性が維持されるのであれば、それらは耐火組成物の、1試料としては約10重量パーセント未満、望ましくは約5重量パーセント未満、そして好ましくは約2重量パーセント以下であるべきである。許容範囲内のこれらの「他の」成分の量は、組成物の用途により、また費用や許容浸食率により異なることは明らかであろう。以下の例で開示される例示的に好適な耐火組成物は、本質的には、ジルコニア粒子形状（粉末または粉末およびグロッグ）の $ZrSiO_4$ と、非安定化ジルコニア粒子とチタニア粒子とからなる。

ジルコニアは、素地組成物においては、無反応または無粒間のジルコニア、粒間ジルコニア（ジルコニアグロッグ）、溶融ジルコニア、またはこれらの組合せの粒子の形で含まれる。グロ

グは好ましくは、同じまたは同等の組成物を密しく焼結させた耐火物の陶質物（非高密度化、部分高密度化または完全高密度化）から供給される。

ジルコニアから造形粉砕した、約91重量パーセント以上の $ZrSiO_4$ で、中央粒子サイズ（セディグラフ分析に基づく10重量パーセント）約10ミクロン以下、表面積約25 $m^2/g$ 以上のジルコニア粉末（乳白剤グレードの酸化ジルコニア）が $ZrSiO_4$ の半分以上を占めることが提案される。冶金グレードも入手可能で、一定の使用に際しては受容されるが、少なくとも代表的に市販されている粒子サイズでは好ましくはない。ジルコニア粉末はTAM Ceramic, Niagara Falls, N.Y., 及び Chemcat Co., Rahway, NJ, の西ドイツのKraus社、および英国のCookson社などの業者から入手可能である。

ジルコニア粉末のための1例示としての粒子サイズ範囲は次の通りである。325メッシュ（44ミクロン）未満が少なくとも95重量パーセント、10ミクロン未満が72から91重量パーセント、5ミクロン未満が48から58重量パーセント、2ミクロン未満が11から17重量パーセント。後の8つはセディグラフ分析による。以下の実施例では、少なくとも約97重量パーセントの $ZrSiO_4$ で、中央粒子サイズ（10重量パーセント）約4.7ミクロン、表面積約2.11〜2.10  $m^2/g$ のジルコニア粉末（乳白剤グレード酸化ジルコニア）が使用された。

以下の各実施例において、 $ZrSiO_4$ は、ジルコニア粉末、またはジルコニア粉末と高密度化ジルコニアグロッグ（粒間）との混

合物により供給される。しかし、 $ZrSiO_4$ はまた、完全に高密度化されていない、または非高密度化のジルコン粒面により、もしくは溶融ジルコンにより供給され得る。さらに、ジルコングログ（非高密度化および/またはどの程度の高密度化でもよい）もしくは溶融ジルコンを、本発明の焼成物の $ZrSiO_4$ の焼成供給源として用いてもよいと思われる。少なくとも約10パーセント、好ましくは少なくとも約15重量パーセントの上記グログまたは溶融ジルコンを、約10ミクロン、望ましくは約5ミクロン程度の粒子サイズに粉砕または他の方法で細小して粉片とし、ジルコン粉末に置換して空隙を充填し結合を促進させることが必要である。

ジルコンを必要とすると考えられる全ての適用において望まれる耐火性を確保するためには、少なくとも約50重量パーセントの $ZrSiO_4$ を構成する高密度化ジルコンマトリックスが必要であると思われる。 $ZrSiO_4$ の含有量がこれより高いもの（少なくとも約15パーセント、1体積としては約85パーセント以上）が、必要な結合および低い通気孔率（約15パーセント未満）を提供して、少なくとも既述の高密度化ジルコン組成物と同等のガラス耐食性を確保するためには必要であると思われる。ジルコニア、チタニアおよびその他の必要なまたは許容されるセラミック化可能（corrosible）成分/耐火物成分の正確な量は、かなりの程度、耐火組成物の最終用途に依存する。

ここで使用されるような非安定化ジルコニアは、代表的に

は $SiO_2$ を約1.5から2パーセントと、水および揮発性物質を含むその他の成分を約1から2パーセント含む市販の焼成製品を含む。 $ZrSiO_4$ はまた、 $SiO_2$ および $Al_2O_3$ の形の微粉汚染物質を含むことが多い。これらはボールミルライニング、および/または天然に存在するジルコン砂から必要な細粒子サイズに粉砕するために使用する粉砕媒体から色じる。加熱中または加熱を繰り返すと非安定形態へ転移する安定化ジルコニア、または非安定化および安定化ジルコニアの混合物を使用することにより、熱衝撃損傷に対する低減性もまた向上し得る。ジルコニアは、ジルコニアと結晶格子結合するマグネシア、カルシアまたはイットリアなどの媒体により「化学的」に安定化され得る。これは、ジルコンマトリックス中の正方晶形のジルコニアをトラップして機械的に応縮することにより本発明において達成される準安定とは異なる。このように化学的に安定化したジルコニアは、通常は加熱後または熱サイクルを繰り返した後、非安定化形態へ転移するであろう。しかし、完全に非安定化したとみなされるジルコニアを使用することにより、（摩損（stoning）および費用を最小限にするために）ジルコニアの量を最小限にする一方で、熱衝撃損傷に対する抵抗性は最適に向上する。

熱衝撃損傷に対する抵抗性の向上はさらに、少なくともある程度まではジルコニア粒子のサイズに関連しているように見える。例えば約50メッシュまでの粗いジルコニア粒子を使用して、不均一性を増加させることにより熱衝撃抵抗性を両

上させることができる。しかし、この結果の組成物は、大きなサイズのジルコニアおよびジルコン粒子の選択的ガラス侵食性を持ち、その結果、石（すなわち、超硬物からのジルコニアまたはジルコン粒子）を放散するという傾向がある。好ましくは中央粒子サイズ（セディググラフィック分析によるジルコニアの50重量パーセント）が約8ミクロン以下の小さいサイズのものが、長期にわたる摩耗および最適な熱衝撃損傷に対する抵抗性に対しては推奨される。懸濁液のジルコニアでは、凝集形成や分岐性の懸念が認められた。ジルコニアの中央粒子サイズが約5から4ミクロンのとき、最適な比較結果が得られた。このようなサイズの非安定化ジルコニアは、フランスのSEPR, Lepointet, T&H Ceramics, Niagara Falls, N.Y., Zircons Sales, Atlanta, Georgia, 英國のMagnesia Electron Corp.などから入手可能である。

ジルコニア粒子は、焼成組成物に添加されるときの元の形態においても、また本発明の焼成耐火組成物においても、一般的に球形である。これらはさらに焼成後もほとんど同量で存在した。焼成された耐火物においては、ジルコニアは固溶体にはならない。またガラス状の相に覆われることもない。むしろ、ジルコン粒面マトリックス中の空隙に出現する。

以下の例において、X線回折分析により、準安定正方晶形のジルコニアが焼成耐火物中に存在することが確認された。ジルコニアを安定化させる酸化物は存在しなかったため、または少なくともジルコニアを二次正方晶形に安定化させるに

十分な量においては存在しなかったため、存在する正方晶形のジルコニアは準安定であることが確かめられた。準安定な二次正方晶形は、マイクロプロブ分析装置電子顕微鏡法を使用することにより識別されるであろうと思われる。この技法では、個々のジルコニア粒子の化学組成を分析して、粒子の周りにジルコニア安定酸化物が存在するかどうかを確認することができる。その他の方法を用いることも可能であろう、また可能となるであろう。

粒子サイズのさらに小さいジルコニア（中央粒子サイズ3から4ミクロン）は、含有ジルコニアの量に対して最適な帯状応力集中分布を提供するように見える。また、ジルコンマトリックスは、多数のこのような小さいサイズの粒子の形態に対して十分な抵抗性を有し得、従って粒子のさらに大きな割合を準安定正方晶形にトラップする。また小さいサイズの粒子は通気孔率を下げる役割を果たすように見える。ジルコニアは通常1パーセントのチタニアを含む組成物においてジルコン粒成長の促進を幾分抑制するように見えた。耐火組成物の密度の増加（気孔率の低下）は、特に $TiO_2$ の含有量が最適率1パーセントより少ないとき、いくらかのジルコニア（10パーセント未満、約5パーセントが最適）を添加すると顕著であった。これは、ジルコニアの組成成分がジルコンの気孔を充填することにより起こる凝集現象であると思われる。

前述のように、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ などのジルコニア安定化酸化物は必要ではないが、ジルコニアを有意に安定化させるた

めにはある程度使用し得る。好ましくは、本発明の両端組成物は非安定化ジルコニアを使用し、ジルコニア安定化剤の量は、組成物中に存在する非安定化ジルコニアを安定化させるのに十分な量とはしない。溶融ガラスおよび/またはスラグとの反応性が高いとされるカーバイドやその他の化合物もまた使用すべきではない。

本組成物の製造密度を導くためのチタニアの製造量としては、100パーセントの $ZrSiO_4$ に対して $TiO_2$ を約1重量パーセントの割合とするのが好適である。ブリストリングが問題となる方向においては、100重量パーセントの $ZrSiO_4$ に対して $TiO_2$ を1重量パーセントの約15分の1を最大の割合とするのが好適である。焼結後に残る $TiO_2$ は、代表的には、チタニア粒子および/または高密度化ジルコニアの周囲に沈着した金属チタニウムとしてあらわれる。

顔料グレードのチタニア、約99パーセントの $TiO_2$ で、中央粒子サイズ(セディグراف分析に基づく50重量パーセント)約5ミクロンが提供される。これらは、YAM Corasite, Titanium Pigment Corp., New York, N.Y. などから入手可能である。以下の実施例では、中央粒子サイズ(50重量パーセント)約1.5ミクロンから約2.5ミクロンの顔料グレードチタニアを使用し、これが現在のところ好適である。冶金グレードのチタニアは入手可能であるが、代表的に市販されている製品では、少なくともサイズにおいて望ましくはないと思われる。

本発明の耐火地焼成物の主要な用途は、ガラス産業において、

炉内部ライニング、前床の配分チャンセル、およびその他ガラスまたはスラグ、特に長繊維(タイプE)、ホウ酸塩、およびその他の特定の特殊ガラスなど特に耐食性の高いガラスに直接接触する部分に使用される。また、外部(焼成または安全のための)ライニングとして、またその他の部品および/または炉の部分、例えば、炉の上部構造や投入口に使用してもよい。これらは通常はガラス/スラグに直接接触はしないが、炉のタンクからの高アルカリ蒸気に露出される恐れがある。さらに、融の侵食性の低いガラスの製造において、また侵食性の高い物質または高アルカリ蒸気に対する耐性が必要な部分にも使用してもよい。

以下の表I、表Vおよび表Xに、ジルコニアを含む高密度化ジルコニア耐火地焼成物を15例、比較例としてそれぞれジルコニアを含まない従来の組成物AおよびBと共に開示している。これら15例の組成物は例示的なものであり、本発明の範囲を制限するように意図されたものではない。一般に、それぞれの耐火物は、ジルコニア、ジルコニアおよびチタニア粒子を、ポリエチレングリコールおよびポリビニールアルコールと混合し、攪拌させて混合物を予め圧縮した後、均質押圧する。焼成ブロックは約1550°Cから1600°Cの温度へと焼成される。一般的に、表Iと表Vの組成物を共に焼成し、表Xの組成物は別に焼成した。

さらに、各種組成物の重要な物理特性のいくつかを表に示している。密度はASTM C-70-74に従って測定されたかさ密度

である。通気孔率(見掛け孔率)はASTM C-26-74に従って測定される。すなわち1立方インチのサンプルを2時間、水中で煮沸する。全気孔率は、理論上の密度とかさ密度に基づいて計算した。破壊強さ(MOR)はASTM C-133-72に従って測定される。

熱衝撃抵抗性は、約1 x 1 x 8インチ(約2.5 x 2.5 x 3.1 cm)の試験片を、室温の液体上、および約1150°C、1250°Cまたは1400°Cの温度まで予熱した炉内の耐火レンガ上にそれぞれ直接設置された位置の間を、15分の間隔で循環させる(すなわち炉内で15分、次に液体上で15分、また次に炉内に戻す)ことにより決定される。いかなるサイクルのいかなる時でも25パーセント以上の重量損失が生じると、そのサンプルは無衝撃試験に不合格とみなされる。サンプルが分離せず且に割れ目が生じたときは、この試験の目的にとっては不合格とはならない。炉内のアップ衝撃は耐えたが、炉からの除去には耐えなかったサンプルは半サイクル合格とされる。冷却中に不合格となったサンプルもまた半サイクル合格とされる。炉へ戻ることができたサンプルは全サイクル合格とされる。

ガラス侵食性の評点は、タイプB(長繊維)ガラスおよびその他のタイプのガラスに対してはASTM C-621(改訂)に従って決定される。この試験によれば、約1 x 1 x 6 cmの耐火物サンプルを、溶融ガラスの浴槽に約1.25 cmの深さに5日間浸漬する。この期間が過ぎると、サンプルを取り出し、破

断りして、それぞれ半分のサンプルの侵食/腐食による物質損失の深さ(「カット」)を溶融ガラス/空気の接触面において測定する。1つのサンプルの平均カットを選定して標準とする。選定された平均カットに対して他の各サンプルのカットの割合に100を掛けたものが、選定サンプルに関してのその他の各サンプルの評点である。この方法において、評点が100未満のときは、選定標準より侵食損失が大きく、また評点が100を超えるときは、選定標準より侵食損失が小さいことを示す。表Iと表Vの実施例の組成物1-9の長繊維ガラス侵食の評点は、表Iの比較組成物Aに相関している。表Vの実施例9のホウ酸塩ガラス侵食の評点は比較組成物Bに相関している。比較組成物AおよびBは、それぞれ長繊維およびホウ酸塩ガラスに対してガラス侵食評点100が割り当てられた。

このタイプの個々のサンプル試験は、サンプル自体が変形により、また試験条件をそのまま再現することが困難であるため、単に一般的に例示的なものである。さらに、これらは単に短期間の耐食性を示すものである。組成物の長期にわたるガラス耐食性はジルコニア含有量にもっと直接に関連することが明らかとなるかも知れない。従って、 $ZrSiO_4$ の含有量が最大で熱衝撃損傷に対する抵抗性を向上させる、または必要な熱衝撃損傷に対する抵抗性を提供する組成物が好適とされる。

各組成物の、少なくとも1つの約9 x 4.5 x 2.5インチのブロックを用意した。上記に述べた各試験に対して、同じブロックから2つのサンプル片が取られた。2つのサンプルの平

特表平4-502900 (7)

均値が、かさ密度（「平均密度」）、見掛け気孔（通気孔）率（「平均見掛け気孔率」）およびMOR（「平均MOR」）として提示されている。「熱衝撃抵抗性サイタル」と「ガラス割食性耐炭」に対しては、少なくとも2つの見本の平均を示す値を提示している。含まれるサンプル数が多くなるため、すべてのサンプルについてすべての試験を行ったわけではない。以下の表においては、試験を行わなかったものは\*印で示している。

以下の表において、気孔率以外は、すべての数値パーセントは重量パーセントである。

実施例1〜7（表1）

本質的には、すべてが粒状の、ジルコン（ジルコン粉末、またはジルコン粉末とジルコンブロッグ）と、均一の重量比（約100:1）のチタニアと、可変量の非安定化（単材料系）ジルコニア（0から75パーセント）とからなるセラミック化可能な成分の混合物から、高密度ジルコン耐火組成物を調整した。これらセラミック化可能な成分の重量による比率を表1に示す。

最終組成物の代表的な化学を表1に示すが、約97重量パーセント以上がZrSiO<sub>4</sub>、約1重量パーセントがTiO<sub>2</sub>、そして残りの（約2パーセント未満）はその他のセラミック成分、主に金属チタニウム、遊離SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびその他の金属酸化物である。ZrSiO<sub>4</sub>およびTiO<sub>2</sub>は、実施例1〜7において

はジルコニア添加量にほぼ比例して減少すると思われる。従って、焼結後の実施例1〜7のZrSiO<sub>4</sub>は、それぞれのZrから32パーセントの範囲であった。ZrSiO<sub>4</sub>の含有量は、代表的には、組成物の他の成分を識別および定量的な成分分析により決定される。

（以下余白）

表 1 ジルコン (TiO <sub>2</sub> を含む)								
サンプル	1	2	3	4	5	6	7	
ジルコン粉末, %	99.1	84.6	80.2	78.7	71.3	65.9	49.5	24.75
ジルコンブロッグ (含有物), %	1.0	9.3	9.0	8.8	8.0	7.5	--	--
SiO <sub>2</sub> , %	.9	.9	.8	.8	.7	.7	1.0	1.0
SiO <sub>2</sub> , % (24)	0	5	10	15	20	25	44.5	74.75
密度, 1200°C	278	270	254	259	254	248	*	*
gas/vol	4.37	4.32	4.23	4.13	4.07	3.99	*	*
透気率, %	.4	3.3	7.4	10.3	12.7	14.1	*	*
全気孔率, %	4.3	6.3	9.3	12.3	14.5	16.9	*	*
MOR, (kg/cm <sup>2</sup> )	15073	14000	12100	10100	9600	11900	*	*
熱衝撃抵抗性								
サンプル 22 + 1330°C	0	10	104	204	204	*	*	*
サンプル 22 + 1390°C	0	.7	204	204	*	*	*	*
サンプル 22 + 2400°C	0	0	1	11	14.5	204	*	*
ガラス割食性								
ガラス割食性, 1500°C 5日間								
平均	200	100	97	93	95	115	*	*

\* 測定せず  
(サンプル6が2770°C熱衝撃試験中に破損した)

表 2						
ジルコニア 947°C	21	22	23	24	25	26
パーセント	100	100	100	100	100	100
平均ZrSiO <sub>4</sub> 747°C (ZrSiO <sub>4</sub> )	1	1.25	1.8	2.2	3.5	5
表面積 (m <sup>2</sup> /g)	3	4.2	3	2.3	1.3	0.6-1
SiO <sub>2</sub>	.16	.9	.53	0.1	.45	.30
H <sub>2</sub> O	.03	--	.13	0.1	.10	.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.05	.9	.11	0.1	.07	.05
TiO <sub>2</sub>	.17	.2	.11	0.1	.09	.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.09	.06	.05	.05	.03	.09
CaO	--	--	.05	.05	.03	--
HfO	--	--	.02	.03	.03	--
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	.04	.04	.04	--
SiO <sub>2</sub>	.02	--	--	--	--	--
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> (% 差は示す)	99.3	98.0	99.6	98.5	98.9	99.3

1 セル分析  
2 XRF分析

特表平4-502900 (8)

比較組成物Aおよび実施例1〜7の各々で使用するジルコニア粉末Z4の化学組成と粒子サイズ分布を表Iに示す。使用する細粒のジルコニア（TiO<sub>2</sub>を含む）の化学組成と粒子サイズ分布をそれぞれ表IIおよびIIIに示す。

僅か8重量パーセントの非安定化ジルコニアを添加することにより、熱衝撃損傷に対する抵抗性が著しく向上した（実施例1では1150°Cで平均10サイクルに対し比較組成物Aでは0サイクル）。5重量パーセント未満の非安定化ジルコニアを用いた組成物に対しては試験データはないが、わずか6パーセントのジルコニアを添加したとき1150°Cおよび1250°Cでの熱衝撃サイクルが増加したこと、およびわずか10パーセントのジルコニアを添加するとさらに増加したことから、8パーセント未満のジルコニアを使用することにより、さらに僅か約1パーセントの好ましくは非安定化ジルコニアを使用することにより、これらの組成物において、低い温度（例えば1150°C以下）における熱衝撃損傷に対する抵抗性が顕著に向上し得ることが強く示唆される。

データは、組成物の各々を特に代表するものではなく、限定的であり単に一般的なものではあるが、表Iの比較組成物Aと実施例1〜6の長繊維ガラス耐食性は、少なくともこれら短期の長繊維ガラス浸食試験が示す限り、一般的に互いに匹敵し得ると判断される。

このように従来の組成物の優れた長繊維ガラス耐食性を保持していることに加えて、表1の組成物の別の利点は、これ

表 II  
細粒ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>を含む)

代表的化学式	重量%
ZrO <sub>2</sub>	98.0
TiO <sub>2</sub>	2.0
Other	2.0

表 III  
細粒ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>を含む)  
代表的粒子サイズ分布

9170 ナンノ番号	スワフン上の重量%
70	40
100	60
150	70
200	80
325	85
~325	100

らの組成物もまた市販の原材料および純物質から直接調製することが可能であり、混合、形成および焼成前に粒子のサイジングを行うだけでよいということである。

表Iの組成物は、長繊維ガラスファイバーと特定の特殊ガラスのタングの露出した内部ライニング（溶融領域）、および脚座、密封部の高い場所において最も有用であると思われる。これらの部分は所の露出内部領域の約15パーセントを占める。約10パーセントの非安定化ジルコニアと約80パーセント（80パーセント以上）のZrO<sub>2</sub>を含む組成物が現時点では好適である。この組成物は、低い気孔率で顕著な、熱衝撃損傷に対する抵抗性（1150°Cおよび1250°Cで20サイクル）を示すと共に、ジルコニア含有量が少ないので費用および摩擦（stoning）の可能性を減少させる。

#### 実施例8および9

表Vは、TiO<sub>2</sub>のプリスタリングの可能性が問題となる恐れのある場合には、チタニアを「含有しない」ジルコニア組成物に非安定化ジルコニアを添加したときの効果を示している。

表Vの組成物8と実施例8および9は、表Iの組成物Aおよび実施例1〜7と同様の方法で、表Vに示した異なった成分を使用して調製した。重量でチタニア1に対してZrO<sub>2</sub>が1000という好適な比率は維持された。化学組成と、使用したメッシュの細かいおよび粗いグロッグの代表的な粒子サイズ分布とを、それぞれ表VIIおよび表VIIIとVIIIに示す。

表 V  
ジルコニア (TiO<sub>2</sub>は含まない)

70 ナンノ	8	9	9
ジルコニア, %	84.9	79.9	74.9
細粒ジルコニア (TiO <sub>2</sub> なし), %	10	10	10
細粒ジルコニア (TiO <sub>2</sub> なし), %	5	5	5
TiO <sub>2</sub> , %	.1	.1	.1
ZrO <sub>2</sub> , % (25)	0	5	10
強度, lba/in <sup>2</sup>	245	267	262
弾性率, psi/cc	3.92	4.28	4.20
適度, %	9.0	4.7	9.2
気孔率, %	24.0	7.8	10.0
MCN, (標準), psi	6300	10300	4700
熱衝撃抵抗性			
サイクル RT - 1150°C	0	10	20
サイクル RT - 1250°C	0	1.5	20
サイクル RT - 1400°C	0	*	*
70 ナンノ耐食性			
長繊維ガラス, 1500℃ 50分	96	108	113
短繊維ガラス, 1500℃ 50分	100	*	140
計点	100	*	140



特許平4-502900 (9)

組成物Bの代表的な化学式を表Vに示す。これはまた使用したグロッグの化学式でもある。ここでも、焼結組成物8および9のZrSiO<sub>4</sub>およびTiO<sub>2</sub>含有量は、一般的には実施例8および9のジルコニアの低減量に比例して減少するものとおもわれる。

ここでも、わずからパーセントの非安定化（早期融解）ジルコニアを添加するだけで、ベースラインの従来の比較組成物Bを越える熱衝撃損傷に対する抵抗性の向上が顕著にみられる。これはジルコニア含有量を10パーセントに増加することによりさらに向上した。組成物B、組成物8、およびジルコニアを約14パーセントまで（ZrSiO<sub>4</sub>は約90パーセント以上）含む組成物9の長期焼結ガラス適合率は、ここでも少なくとも短期間の使用に対しては、表Iの比較組成物Aおよび実施例1〜5の群点に匹敵し得るものと判断された。比較組成物Bおよび実施例組成物9については、より詳細なガラス耐食性も表示している。組成物9は比較組成物Bに比べて極めて優れた性能を示した。実施例8のサンプルについては浸食試験は行われなかった。しかし、気孔率が低く、ジルコニア含有量が少なく、また密度が高いため、実施例8のより詳細なガラス適合率は、実施例9の群点より高くはないとしても、これに匹敵するものと思われる。この結果は顕微鏡観察によりもたらされたもので、この結果、実施例9（および実施例8）の組成物の密度は高くなり、また気孔率（全気孔率）は減少する。さらに、実施例9は、試験サンプルのうち、顕

表 VI  
70-70<sup>TM</sup> (ZrSiO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>は含まない)

成分の化学式	
	重量%
ZrSiO <sub>4</sub>	98.8
TiO <sub>2</sub>	1.2
Other	0.0

表 VII  
組成物 70-70<sup>TM</sup> (ZrSiO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>は含まない)  
代表例粒子サイズ分布

サイジング番号	スクリーン上の累積重量%
70	50
100	70
150	80
200	90
325	95
425	100

表 VIII  
組成物 70-70<sup>TM</sup> (ZrSiO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>は含まない)  
代表例粒子サイズ分布

サイジング番号	スクリーン上の累積重量%
20	85
30	90
45	95
70	98
100	100

著な摩損 (scoring) (より詳細な試験のみ) を示さない唯一のものであり、これは極めて重要なことである。

表Vの組成物はまたより詳細なガラスおよび特定の特殊ガラスタンク内の熔融環境における露出内部ライニング（ガラスおよび/またはスラグと直接接触）の大部分、および前線領域において最も有用であると思われる。これらの部分は露出内部ライニングの約75パーセントを占める。これらの組成物は、上部構造および上部投入口などのガラスと持続的にまたは定期的に接触することのない領域において適用してもよい。

実施例10〜15

表IXは、好適な10パーセントのジルコニアと1パーセントのチタニアを含む高密度ジルコン組成物の焼結可能成分および物理特性を示し、またジルコニア早期融解の変化が密度および熱衝撃損傷に対する抵抗性に及ぼす効果を示している。サンプルは表Iおよび表Vのサンプルと同じ方法で、実施例2の比率を用いて調製した。

(以下空白)

表 IX  
ジルコン (TiO<sub>2</sub>を含む) + 10% ZrO<sub>2</sub>

サンプル	10	11	12	13	14	15
ジルコニア 99%	21	22	23	24	25	26
平均粒子サイズ, μm	1.25	1.0	2.2	3.0	5.0	6
気孔率, %	3	4.2	3	2.3	1.5	0.4-2
密度, lbs/in <sup>3</sup>	259	266	263	282	299	254
g/cm <sup>3</sup>	4.31	4.26	4.24	4.20	4.15	4.10
透気率, %	3.2	3.7	4.1	5.0	9.2	12.6
全気孔率, %	7.5	8.5	8.9	9.9	20.9	18
MOR, (重量), Psi	11000	11900	11800	11600	12600	6200
熱衝撃抵抗性 サンプル 10, 11, 150°C	10	20+	20+	20+	20+	0
試験後のひび割れの有無	僅	無	有	有	有	有

第1頁の続き

②発明者	マクガリー、チャールズ ニコラス	アメリカ合衆国 ウェストバージニア 26201	バツクハノン
②発明者	マエ、シルビー	フランス共和国 フレネ 94260	アレー マンザール 5

特表平4-502900

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)12月9日

【公表番号】特表平4-502900

【公表日】平成4年(1992)5月28日

【年通号数】

【出願番号】特願平2-512555

【国際特許分類第6版】

G04B 35/16

G03B 5/43

【F I】

G04B 35/16 B 8924-4G

G03B 5/43 9260-4G

特許権の範囲

平成9年11月27日

新刊号発行 特

1. 特許の範囲

特許権の範囲は特許法第17条第1項

2. 特許の範囲

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲は特許法第17条第1項

3. 特許の範囲

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲は特許法第17条第1項

4. 特許の範囲

特許の範囲は特許法第17条第1項

5. 特許の範囲

特許の範囲は特許法第17条第1項

特許の範囲

1. 以下の工程を含む方法により製造される、特許権の範囲に対する特許は、特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許の範囲は特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**